UEBER

AETHYL- UND PROPYL-P-XYLYLKETON.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

EMIL FICKERT

AUS DRESDEN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

UEBER

AETHYL- UND PROPYL-P-XYLYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

EMIL FICKERT

AUS DRESDEN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

DEM ANDENKEN

SEINER

THEUREN ELTERN

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0160

Von den gemischten aromatisch-fetten Ketonen, denen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$. zukommt, war bis vor kurzer Zeit nur das Acetophenon genauer untersucht. Es rührt das wohl namentlich daher, dass die für derartige Ketone anwendbaren Darstellungsmethoden, wie z. B. die durch trockene Destillation der gemengten Calciumsalze von aromatischen Säuren und Fettsäuren, viel Schwierigkeiten bereiteten. Nachdem es aber gelungen ist, mittels der Friedel-Craft'schen Synthese Ketone in grösserer Menge ohne grosse Kosten und Schwierigkeiten darzustellen, sind dieselben in der vielfachsten Weise näher untersucht worden. So ist dies in letzter Zeit im hiesigen Universitäts-Laboratorium in der vielseitigsten Weise geschehen: Besonders wurde das Verhalten aromatischer Methylketone gegen Oxydationsmittel studirt.

Bis vor wenigen Jahren war man noch der Ansicht, dass bei der Oxydation eines gemischten

Ketons sofort eine Spaltung der Ketonbindung eintrete, indem die aus dem Acetylrest herrührende Methylgruppe als Kohlensäure abgespalten und der Carbonylrest des Acetyls in die Carboxylgruppe übergeführt werde.

Von besonderem Interesse musste es daher sein, als es entgegen dieser allgemeinen Annahme, Claus und Wollner[1] gelang, das p-Xylylmethylketon, durch direkte Oxydation des an die Ketongruppe gebundenen Methylrestes zu Carboxyl, in die entsprechende α-Ketoncarbonsäure überzuführen.

Nachdem diese Reaction von Herrn Professor Claus weiter verfolgt und dabei durch eine Reihe von Untersuchungen[2] festgestellt worden ist, dass unter bestimmten Umständen eine direkte Oxydation von alkylirten Acetophenonen zu den entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren mittelst Kaliumpermanganat möglich ist, lag der Gedanke nahe, dass wohl auch andere gemischte fettaromatische Ketone mit kohlenstoffreicheren Alkylen in gleicher Weise oxydirbar sein würden.

Herr Professor Claus veranlasste mich, das Aethyl-p-Xylylketon und das Propyl-p-Xylylketon darzustellen und dieselben in diesem Sinne zu untersuchen.

---

[1] Berl. Ber. XVIII 1856. — Freiburger Dissert. 1885.

[2] Berl. Ber. XIX, 230 und 3180.

Darstellung des Aethyl-p-Xylyl-ketons.

Die Darstellung dieses Ketons geschah mit Hilfe der Friedel-Craft'schen Aluminium-chloridreaction und zwar zunächst unter besonderer Berücksichtigung der Erfahrungen, welche Claus und Wollner[1] bei der Darstellung des Methyl-p-Xylylketons gemacht haben.

Versuch I. 100 gr. Aluminiumchlorid werden in einem mit Kühler versehenen Kolben mit so viel gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass die ganze Masse von Flüssigkeit bedeckt ist. Hierzu fügt man in kleinen Portionen ein Gemisch von 100 gr. Paraxylol und 87 gr. Propionylchlorid, den molekularen Mengen entsprechend, unter jeweiligem Umschütteln durch den Kühler. Die Reaction tritt sofort ein, was an der heftigen Salzsäureentwickelung zu erkennen ist. Nachdem die letzte Portion des Gemisches von

[1] Berl. Ber. XVIII 1856.

Xylol und Propionylchlorid eingetragen sind (ungefähr nach $^3/_4$ Stunden), überlässt man das Gemisch noch einige Zeit sich selbst. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist es jedoch nöthig, die Reaction, welche noch keineswegs beendet ist, zu unterbrechen, widrigenfalls man als wesentliches Produkt nur verschmierte und verharzte braune Massen zu erwarten hat.

Man giesst nun, um das Aluminiumchlorid zu zerstören, die Reactionsmasse in Wasser. Es findet dabei eine energische Salzsäureentwickelung statt, und zugleich ist eine nicht unbeträchtliche Erwärmung der ganzen Masse zu bemerken. Alsdann fügt man noch eine schwache Sodalösung hinzu, um die bei der Reaction gebildete Propionsäure, die sehr fest dem Keton anhaftet, zu entfernen. Das so erhaltene Produkt wird nun mehrere Stunden mit Wasserdampf destillirt: Es geht zunächst Schwefelkohlenstoff, dann Xylol und Spuren von Keton mit den Wasserdämpfen über, während die Hauptmenge des Ketons auf dem Wasser schwimmend zurückbleibt. Das so erhaltene, rohe Keton wird mittels des Scheidetrichters vom Wasser getrennt und mit Aether aufgenommen. Zur Entfernung der Salzsäure und Propionsäure, die bei der Reaction gebildet werden, empfiehlt es sich, die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser auszuwaschen. Dieselbe wird dann über Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen.

Versuch II. Die Darstellung des Ketons geschah in derselben Weise, nur wurden statt 100 gr. Aluminiumchlorid etwa 105—110 gr. angewandt. Nachdem die Reaction nach Verlauf der schon angegebenen Zeit unterbrochen worden ist, giesst man die ganze Masse in Wasser und fügt so viel Sodalösung hinzu, dass alle Säure neutralisirt worden ist. Um nun das entstandene Keton, das nicht verbrauchte Xylol und den Schwefelkohlenstoff zu gewinnen, extrahirt man die ganze Masse mit Aether. Die ätherische Flüssigkeit wird zunächst, um die Thonerde zu entfernen, filtrirt, dann über Chlorcalcium getrocknet und der Aether und Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Das Gemisch der letzteren kann bei der Darstellung von Keton zum Extrahiren immer wieder verwandt werden. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird alsdann sofort der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei Anwendung dieser letzteren Methode habe ich fast immer eine Ausbeute von 70—75 gr. erzielt, während bei Anwendung der ersten im besten Fall 60 gr. erhalten wurden. Vor allen Dingen hängt aber die Ausbeute davon ab, dass gutes Aluminiumchlorid, wie es z. B. die Firma: H. Trommsdorff in Erfurt liefert, angewendet wird, und dass der Schwefelkohlenstoff möglichst wasserfrei ist. Ausserdem muss, wie schon oben erwähnt, die Reaction in möglichst kurzer Zeit zu Ende geführt werden; denn die Erfahrung hat gelehrt, dass,

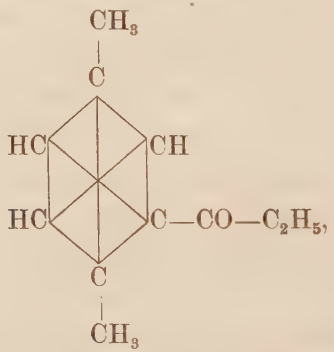
wenn man das Keton längere Zeit mit dem Aluminiumchlorid in Berührung lässt, der grösste Theil desselben zu einer schwarzbraunen Masse, die wahrscheinlich Kondensationsprodukte desselben repräsentirt, verharzt.

Aethyl-p-Xylylketon.

Durch wiederholte Fraktionirung des zwischen 230—240° C. übergehenden Oels erhält man das reine Aethyl-p-Xylylketon von der Zusammensetzung:

$$C_8H_9.CO.C_2H_5,$$

oder in aufgelöster Structurformel:



als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharf bitterem Geschmack, deren Siedepunkt bei 237—238° C. (uncorr.) liegt. Es ist leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig. In Wasser ist es so gut wie unlöslich; dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol etc.

Durch concentrirte Säuren wird es gelöst und durch Zusatz von Wasser oder Alkalien aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Nach längerem Stehen am Lichte färbt es sich dunkler, besonders wenn es mit Spuren anderer Substanzen verunreinigt ist. Durch längeres Stehen im Eisschrank konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

Die mit dem Keton ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,190 gr. Keton gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,5675 gr. CO_2, entsprechend 0,1548 gr. C, oder 81,47 % C.

0,1525 gr. H_2O, entsprechend 0,0169 gr. H, oder 8,91 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,49 %	81,47 %
H	8,64 %	8,91 %.

Verhalten des Ketons gegen Phenylhydrazin.

Bringt man das in Eisessig gelöste Keton mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin zusammen und erwärmt dann längere Zeit auf dem Wasserbad, so findet eine Reaction statt. Dabei entsteht ein gelbes Oel, das aber selbst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator nicht fest wird. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man das Keton nach der von E. Fischer[1] angegebenen Vorschrift behandelt. Bringt man nämlich zu dem in Eisessig gelösten Keton die wässerige Lösung von 1 Theil salzsauren Phenylhydrazin und von 1—2 Theilen essigsauren Natron, so scheidet sich wie bei dem ersten Versuch ein gelbes Oel ab, welches aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Wollner gelang es auf diese Weise auch nicht, aus dem Methyl-p-Xylylketon mit Phenylhydrazin ein krystallisirtes Produkt zu erhalten.

[1] Berl. Ber. XVI, 661 und 2241.

Gärtner[1] hebt dagegen hervor, dass ihm bei Anwendung wasserhaltiger Essigsäure die Darstellung der Hydrazinverbindung des Methyl-p-Xylylketons gelungen ist.

Jedoch auch nach dieser Methode gelang es mir nicht, eine krystallisirte Verbindung zu erhalten. Es entstand wiederum ein gelbes Oel, das allerdings nach langem Stehen ziemlich zähflüssig wurde, aber selbst bei Anwendung von Lösungsmitteln nicht krystallisirte. Der Vorgang, nach welchem sich das Produkt bildet, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} C_6H_3.(CH_3)_2 \\ | \\ C{:}O \\ | \\ C_2{:}H_5 \end{array} + H_2{:}N_2H.C_6H_5 =$$

$$H_2O + \begin{array}{l} C_6H_3.(CH_3)_2 \\ | \\ C \\ | \\ C_2H_5 \end{array} = N_2H.C_6H_5.$$

[1] Freiburger Dissert. 1886.

Oxydationsversuche.

Durch die Untersuchungen über gemischte Methylketone und deren Oxydation[1] ist festgestellt worden, dass nur bei Anwendung ganz schwacher Oxydationsmittel und bei Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln es gelingt, den an die Ketongruppe gebundenen Methylrest ohne jede Abspaltung zur Carboxylgruppe zu oxydiren.

Zu diesem Zwecke wird auf das Keton eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte zur Einwirkung gebracht: Durch die so erzielte gemässigte Oxydation erhält man die α-Ketoncarbonsäure.

Der Gedanke lag daher nahe, dass auf diese Weise auch aus dem Aethyl-p-Xylylketon die entsprechende β-Ketoncarbonsäure erhalten werden könnte.

Lässt man dagegen stärkere Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure, auf das Keton einwirken, so ist vorauszusehen, dass sich die entsprechende Xylylsäure und bei weitergehender Oxydation die methylirte Phtalsäure bilden werden.

[1] Berl. Ber. XIX, pag. 230.

Oxydation des Aethyl-p-Xylylketon mit übermangansaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter alkalischer Lösung:

p-Xylyl-β-ketoncarbonsäure.

Zur Oxydation behufs Gewinnung der Ketoncarbonsäure ist es nöthig, das Kaliumpermanganat in möglichst verdünnter Lösung zur Einwirkung zu bringen. Die Darstellung geschah zunächst nach der von Claus und Wollner[1] angegebenen Vorschrift.

16 gr. Keton werden mit verdünnter Natronlauge in eine geräumige Flasche gebracht und diesem Gemisch eine Lösung von 31,6 gr. Kaliumpermanganat in 3—4 Liter Wasser allmählich hinzugefügt. Das Mengenverhältniss ist so gestellt, dass auf ein Molekül Keton drei Atome Sauerstoff kommen. Nachdem man eine kleine Portion des Oxy-

---

[1] Berl. Ber. XVIII, pag. 1856.

dationsmittels eingetragen hat, schüttelt man jedesmal so lange, bis die violette Lösung, welche zunächst grün wird, farblos geworden ist, und fügt dann erst eine neue Portion hinzu. Fortgesetztes Schütteln ist nothwendig, um das Keton, das leichter als Wasser ist, möglichst fein in der Flüssigkeit zu vertheilen. Während im Anfang die Einwirkung ziemlich rasch vor sich geht, muss man gegen Schluss der Reaction nach Zusatz der letzten Portion Permanganatlösung noch etwa $^3/_4$ Stunden schütteln, bis völlige Entfärbung der Lösung eingetreten ist. Hierauf filtrirt man vom Braunstein ab, wäscht ihn mehrmals gut mit Wasser aus und versetzt die stark alkalische Lösung mit concentrirter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Es tritt eine Trübung ein und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus.

Man extrahirt nun die Flüssigkeit, welche das Gemenge der entstandenen Säuren enthält, mit Aether. Es ist nämlich nicht möglich, einen ganz glatten Verlauf der Reaction zu erzielen: Vielmehr wird stets ein Theil des Ketons weiter oxydirt zu Xylylcarbonsäure, während natürlich ein entsprechender Theil des Ketons unverändert bleibt. Nachdem man den Aether, welcher das Gemenge beider Säuren enthält, hat verdunsten lassen, trennt man dieselben am einfachsten durch Darstellung der Barytsalze: Das Barytsalz der Ketoncarbonsäure ist in Wasser sehr schwer löslich und kry-

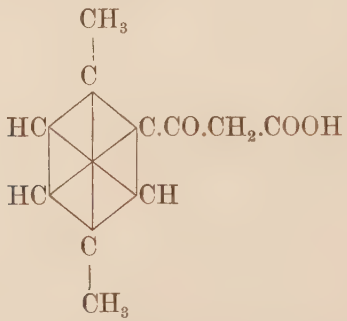
stallisirt zuerst in schönen, grossen, glasglänzenden, prismatischen Platten aus. Zu diesem Zwecke wird das Gemenge der Säuren mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Säuren scheiden sich ölartig ab und werden durch Eintragen von kohlensaurem Baryt neutralisirt. Nachdem alle Säure neutralisirt worden ist, filtrirt man von dem überschüssigen Baryumcarbonat und von dem gebildeten Baryumsulfat, welches durch die überschüssige Schwefelsäure entstanden ist, ab und dampft das Filtrat zur mässigen Concentration ein. Nach ungefähr 24 Stunden ist das Barytsalz der β-Ketonsäure vollständig auskrystallisirt.

Durch Anwendung der von Claus und Wollner[1] angegebenen Methode zur Gewinnung der Ketonsäure erhielt ich jedoch nur eine kleine Menge derselben. Ich liess deshalb das Oxydationsmittel in noch verdünnterer Lösung auf das Keton einwirken. Am besten habe ich es gefunden, 10 gr. des Ketons mit 4 Litern Wasser in einen geräumigen Kolben zu geben und diesem Gemisch, das mit wenig Natronlauge alkalisch gemacht worden ist, unter beständigem Umschütteln in kleinen Portionen 19,8 gr. Permanganat hinzuzufügen. Wenngleich man auf diese Weise eine noch bedeutende Menge Xylylcarbonsäure erhält, so ist doch die Ausbeute an β-Keton-

[1] Berl. Ber. XVIII, pag. 1856.

säure eine viel grössere. Die Gewinnung der letzteren geschah in der schon angegebenen Weise.

Die freie p-Xylyl-β-Ketonsäure oder besser o-m-Dimethylbenzoylessigsäure von der Zusammensetzung:



wird aus dem Bariumsalz durch Fällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie ist in Wasser und Petrolaether nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich. Man erhält sie am besten krystallisirt, wenn man sie in Chloroform löst und hierzu bis zur angehenden Trübung Petroleumaether fügt. Sie krystallisirt aus diesem Gemisch in meist büschelförmig zusammengelagerten Nadeln, welche bei 132° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Säure scheint immer etwas Wasser anzuziehen, da nach längerem Stehen ihr Schmelzpunkt bedeutend tiefer gefunden wurde. Mit Wasserdampf ist sie nicht destillirbar; daher kann man das Gemisch derselben mit Xylylsäure

auch durch Destillation mit Wasserdampf von der letzteren befreien. Die β-Ketonsäure bleibt dann als gelbes Oel im Destillationskolben zurück und kann durch Extraction mit Aether oder Chloroform aus der wässrigen Lösung gewonnen werden. Mit Phenol oder Thiophen-haltigem Benzol und Schwefelsäure gibt die Säure, wie die α-Ketoncarbonsäuren, einen schönen zinnoberrothen, in Wasser unlöslichen Farbstoff, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst und aus diesen Lösungen durch Säuren in rothen Nädelchen ausgefällt wird.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Zahlen:

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,1965 gr. Substanz:

0,4955 gr. CO_2, entsprechend 0,13514 gr. C oder 68,73 % C.

0,1215 gr. H_2O, entsprechend 0,01338 gr. H oder 6,80 % H.

Berechnet für β-Ketonsäure:	Gefunden:
C 68,75 %	68,73 %
H 6,25 %	6,80 %.

Salze der p-Xylyl-β-Ketoncarbonsäure.

Von den Salzen der β-Ketonsäure sind das Kalisalz und Natronsalz sehr leicht löslich. Man erhielt sie nur aus stark concentrirter Lösung in kleinen Nädelchen. Das Baryumsalz und Calciumsalz, welche beide schwer löslich sind, krystallisiren dagegen in schönen Prismen. Mit den meisten Schwermetallen bildet die β-Ketonsäure mehr oder weniger schwer lösliche Salze, welche durch Fällung des neutralen Natronsalzes mit Kupfer-, Silber-, und Eisen-Sulfat etc. als flockige Niederschläge erhalten werden.

Natriumsalz der p-Xylyl-β-Ketonsäure:

$C_{11}H_{11}O_3.Na + H_2O$.

Man erhält dieses Salz durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natrium. Es ist

in Wasser leicht löslich und krystallisirt erst aus stark concentrirter Lösung in undeutlichen Krusten, die sich unter dem Microscop als aus kleinen Nadeln bestehend erweisen, aus.

Krystallwasserbestimmung:

0,251 gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,0185 gr. Wasser = 7,37 % H_2O.

Berechnet für ein Molekül:	Gefunden:
H_2O 7,76 %	7,37 %.

---

p-Xylyl-β-ketonsaurer Kalk:

$(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 3^1/_2H_2O$

wird aus der freien Säure durch Kochen mit kohlensaurem Kalk erhalten. Das Salz krystallisirt in schönen Prismen mit $3^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, welche es bei 120° C. verliert.

Krystallwasserbestimmung:

0,366 gr. Substanz verloren bei 120° C.:
0,0475 gr. H_2O = 12,98 % H_2O.

Berechnet für $3^1/_2$ H_2O:	Gefunden:
H_2O 12,99 %	12,98 %.

Kalkbestimmung:

0,187 gr. Substanz gaben:
0,063 gr. $CaSO_4$ = 0,01853 gr. Ca = 9,91 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca 9,50 %	9,91 %.

---

p-Xylyl-β-ketonsaurer Baryt:

$(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba+4H_2O$

erhält man durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt. Er ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt, wie gesagt, in glänzenden, platten, meist säulenförmigen Prismen, die bei 120° C. 4 Moleküle Krystallwasser verlieren.

Krystallwasserbestimmung:

0,1595 gr. Substanz verloren bei 120° C.
0,020 gr. Wasser = 12,54 % H_2O.

Berechnet für 4 Moleküle:	Gefunden:
H_2O 12,12 %	12,54 %.

Barytbestimmung:

0,1395 entwässertes Salz gaben 0,0635 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,038513 gr. Ba oder 26,77% Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 26,40 %	26,77 %.

---

p-Xylyl-β-ketonsaures Silber:

$C_8H_9.CO.CH_2.COOAg$

fällt beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von β-ketonsaurem Kalk als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht leicht zersetzt.

Eine Elementaranalyse desselben lieferte folgende Resultate:

0,183 gr. Substanz lieferten:

0,2975 gr. CO_2 = 0,08114 gr. C = 44,28 % C

und 0,0615 gr. H_2O = 0,00684 gr. H = 3,73 % H.

Die Silberbestimmung, durch Glühen des Salzes in einem Porzellantiegel ausgeführt, ergab folgende Resultate:

0,106 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0385 gr. Silber = 36,32 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
C 44,15 %	44,28 %
H 3,68 %	3,73 %
Ag 36,12 %	36,32 %.

Bleisalz der β-Ketonsäure:
$(C_8H_9.CO.CH_2.CO_2)_2Pb.$

Die Darstellung dieses Salzes gelingt am einfachsten, wenn man das Calciumsalz in Wasser löst und mit essigsaurem Blei versetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet ein weisses Pulver bildet, das in kaltem Wasser unlöslich und in heissem Wasser nur schwer löslich ist.

Kupfersalz der β-Ketonsäure:
$(C_8H_9CO.CH_2CO_2)_2Cu.$

Die Darstellung geschieht, wie die des Bleisalzes, aus dem Kalksalze durch Fällen mit essigsaurem Kupfer. Auch dieses Salz bildet ein blaues Krystallpulver, das in kaltem Wasser so gut wie nicht löslich ist. Es krystallisirt ebenfalls nicht.

Oxydation der β-Ketonsäure mittels verdünnter Salpetersäure.

Ungefähr 5 gr. der β-Ketonsäure wurden mit der zehnfachen Menge Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,1 in einem Kolben mit eingeschliffenen Kühler auf dem Luftbade einige Stunden erhitzt. Die Oxydation geht ziemlich schnell und glatt vor sich. Schon nach kurzer Zeit sublimirt ein Theil der gebildeten Xylylsäure in langen farblosen Spiessen in den Hals des Kolbens und in das Kühlrohr.

Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und filtrirt die ausgefallene Säure. Diese wurde mit Wasser gut ausgewaschen und durch Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt. Da demselben aber etwa gebildetes salpetersaures Barium beigemischt sein konnte, löste ich den beim Eindampfen zur Trockene erhaltenen Rückstand in Alkohol und filtrirte von der ungelösten Substanz. Das allein

gelöste xylylsaure Barium krystallisirt daraus sehr rasch in schönen Nadeln aus. Aus Wasser krystallisirt es nur bei stark concentrirter Lösung und zwar, wie schon Jacobson[1] angegeben hat, als ein aus kleinen prismatischen Nadeln bestehender Kuchen aus.

Die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

Krystallwasserbestimmung:

0,1485 gr. Substanz verloren durch Trocknen bei 100° C. (Es schmilzt bei dieser Temperatur im Krystallwasser) 0,0205 gr. Wasser, entsprechend 13,81 %.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_8H_9.COO)_2Ba+4H_2O$	
H_2O 14,20 %	13,81 %.

Baryumbestimmung:

0,128 gr. getrocknete Substanz gaben:

0,068 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,03994 gr. Ba, entsprechend 31,20 % Ba.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_8H_9.COO)_2Ba$	
Ba 31,49 %	31,20 %.

[1] Berl. Ber. XIV, pag. 2111.

Die aus dem Salz erhaltene Säure schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei 130° C. und sublimirte in schönen Nadeln. Sie ist ihren Eigenschaften nach die sogenannte Isoxylylsäure oder besser Orthoallometadimethylbenzoësäure.

Da aber für diese die Stellung 1.2.4(COOH=2) mit aller Sicherheit festgestellt ist, so ist damit die früher angegebene Structur für das aus dem p-Xylol entstandene Aethylketon und die Structur für die aus dem Aethylketon entstandene β-Ketonsäure nachgewiesen.

Reduction der p-Xylyl-β-Ketonsäure:

p-Xylyl-β-oxypropionsäure.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholisch-wässriger Lösung wird die β-Ketonsäure in eine neue Säure übergeführt. Zur Darstellung dieser neuen Säure löst man die β-Ketonsäure in wässrigen Alkohol und fügt dazu mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam: Nach einigen Tagen ist, wenn von Zeit zu Zeit tüchtig geschüttelt wird, die Reduction beendigt. Man filtrirt alsdann vom Quecksilber ab und verdunstet den Alkohol. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um die Salze zu zersetzen und die Säure frei zu machen. Dieselbe fällt sofort flockig aus. Nachdem man sie gut mit kaltem Wasser, in dem sie fast unlöslich ist, gewaschen hat, wird sie nochmals in heissem Wasser gelöst und daraus auskrystallisiren gelassen.

Die so erhaltene p-Xylyl-β-oxypropionsäure oder besser Orthoallometadimethylphenyl-β-oxypropionsäure krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden, farrenkrautartig zusammengelagerten Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Diese Krystalle schmelzen bei ungefähr 98° C. (uncorr.) im Krystallwasser.

Aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther krystallisirt sie in kleinen Nadeln ohne Krystallwasser: Im wasserfreien Zustand schmilzt sie constant bei 118° C. (uncorr.). In Aether, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser löst sie sich leicht, dagegen schwer in Petroläther und kaltem Wasser.

Die Verbrennung der wasserfreien Säure mit Kupferoxyd ergab folgendes Resultat:

0,253 gr. Substanz gaben 0,627 gr. CO_2, oder 0,17086 gr. C, oder 67,53 % C und
0,1585 gr. H_2O, oder 0,01761 gr. H, oder 6,96 % H.

Berechnet für $C_8H_9.CH.OH.CH_2.COOH$:	Gefunden:
C 68,04 %	67,53 %
H 7,22 %	6,96 %.

Die Krystallwasserbestimmung der wasserhaltigen Säure gelingt durch langsames Erhitzen nicht, da die Säure sich verflüchtigt. Die Verbrennung ergab jedoch, dass sie mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.

Die Verbrennung der wasserhaltigen Säure von der Zusammensetzung:

$$C_8H_9.CH.OH.CH_2.COOH + 1\ aq$$

ergab nämlich folgendes Resultat:

0,219 gr. Substanz lieferten 0,500 gr. CO_2, oder 0,1363 gr., oder 6224 % C und
0,1505 gr. H_2O, oder 0,01672 gr. H, oder 7,60 % H.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3 + 1$ aq:	Gefunden:
C 62,28 %	62,24 %
H 7,08 %	7,60 %.

Salze der p-Xylyl-β-Oxypropionsäure.

Die Salze dieser Säure mit den Alkalien und alkalischen Faden zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser aus: Sie bilden nur kleine, farblose, meist undeutliche Krystalle. Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag; Silbersalz und Bleisalz sind weisse Niederschläge.

p-Xylyl-β-oxypropionsaures Barium:
$(C_8H_9.CHOH.CH_2.COO)_2Ba + 2^1/_2$ aq

erhält man am besten durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt. Es ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen Nädelchen, welche bei 120° C. $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser verlieren.

Krystallwasserbestimmung:

0,173 gr. Substanz verloren bei 120° C.
0,0135 gr. H_2O, oder 7,80 % H_2O.

Berechnet für $2^1/_2$ aq:	Gefunden:
H_2O 7,92 %	7,80 %.

Baryumbestimmung:

0,1695 gr. entwässertes Salz gaben:
0,0745 gr. $BaSO_4$ oder 0,0438 gr. Ba oder 25,84 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 26,21 %	25,84 %.

---

p-Xylyl-β-oxypropionsaurer Kalk:

$(C_8H_9.CHOH.CH_2.COO)_2Ca + 3$ aq

wird aus der p-Xylyl-β-Oxypropionsäure durch Kochen mit kohlensaurem Kalk erhalten.

Das Salz krystallisirt aus einer wässrigen concentrirten Lösung in kleinen Nadeln, die sich zu Warzen zusammenlagern. Es enthält 3 Moleküle Krystallwasser, die es bei 120° C. verliert.

Krystallwasserbestimmung:

0,1965 gr. Substanz verloren bei 120° C.
0,0225 gr. Wasser oder 11,45 % H_2O.

Berechnet für 3 Moleküle:	Gefunden:
H_2O 11,25 %	11,45 %.

Kalkbestimmung:

0,174 gr. bei 120° C. getrocknete Substanz lieferten 0,0585 gr. $CaSO_4$, oder 0,017206 gr. Ca = 9,83 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca 9,40 %	9,83 %.

Silbersalz der p-Xylyl-β-oxypropionsäure:

$C_8H_9.CH.OH.CH_2COOAg$.

Dasselbe wurde erhalten aus der Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber. Es ist ein weisser Niederschlag, der sich in ziemlicher Menge in heissem Wasser und Alkohol löst, aber sich am Licht bald bräunt.

Versuch aus der p-Xylyl-β-Oxypropionsäure den secundären Alkohol darzustellen.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers der p-Xylyl-β-Oxypropionsäure durch vorsichtiges Erwärmen wurde die Beobachtung gemacht, dass die abgewogene Substanz fort und fort an Gewicht verlor, so dass also nie ein constantes Gewicht erzielt werden konnte. Es wurde daher vermuthet, dass sich die Säure zersetze und vielleicht durch Kohlensäureabspaltung in den secundären Alkohol übergehe. Es wurden daher einige Gramm der Säure in einem langen Reagensglas, das oben durch ein zweites U-förmig gebogenes bedeckt war, längere Zeit auf eine Temperatur von 100° C. erwärmt. Nach kurzer Zeit war das obere Glas mit Wassertropfen bedeckt und bald hatte sich der obere Theil des Reagensglases mit einer aus feinen

Nädelchen bestehenden Masse bedeckt, die sich durch den Schmelzpunkt als p-Xylyl-β-Oxypropionsäure erwies. Es war also nach dem Entweichen des Wassers eine einfache Sublimation eingetreten. Bei einem zweiten Versuch, der bei höherer Temperatur ausgeführt wurde, verkohlte der grösste Theil der Substanz. Es gelang also nicht durch Kohlensäureabspaltung den secundären Alkohol zu erhalten, der nach folgender Umsetzungsgleichung hätte erwartet werden können:

$$C_8H_9.CH.OHCH_2\boxed{COO}H =$$

$$CO_2 + \begin{matrix} C_8H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH.OH.$$

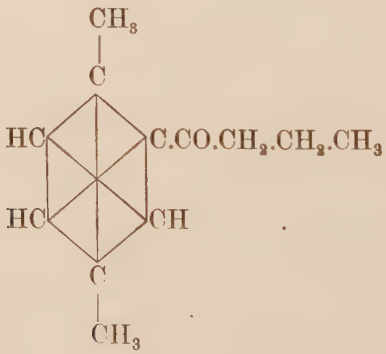
Da aus dem Aethyl-p-Xylylketon durch Oxydation eine β-Ketonsäure erhalten werden konnte, so war zu vermuthen, dass sich aus dem Propyl-p-Xylylketon eine γ-Ketonsäure herstellen lassen würde.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir das Propyl-p-Xylylketon dar und studirte die Einwirkung von Kaliumpermanganat, als dem schwächsten Oxydationsmittel, auf dasselbe.

Darstellung des Normalpropyl-p-Xylylketon.

Das Normalpropyl-p-Xylylketon wurde wie das Aethyl-p-Xylylketon in der schon oben beschriebenen Weise mittels der Friedel-Craft'schen Aluminiumchloridreaction aus p-Xylol und Normalbutyrylchlorid dargestellt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und einen aromatischen Geruch besitzt. Sein Siedepunkt liegt bei 249° C. (uncorr.). Es ist mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig und färbt sich an der Luft wie das Aethylketon allmälig dunkler. Dem Normalpropyl-p-Xylylketon muss folgende Structur zukommmen:



Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0,189 gr. Substanz gaben:

0,5965 gr. CO_2, entsprechend 0,162689 gr. C, oder 81,84 % C und

0,166 gr. H_2O, entsprechend 0,01844 gr. H, oder 9,32 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,82 %	81,84 %
H = 9,09 %	9,32 %.

Verhalten des Ketons gegen Phenylhydrazin.

Es ist zu bemerken, dass die Darstellung einer Hydrazinverbindung mit dem Propyl-p-Xylylketon gelingt. Versetzt man das in wasserhaltiger Essigsäure gelöste Keton mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, so entsteht sofort eine heftige Reaction. Nach dem Verdunsten der Essigsäure scheidet sich allmälig eine Krystallmasse aus, die durch Chloroform von dem anhaftenden rothen Farbstoff gereinigt und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumaether umkrystallisirt wurde. Ich erhielt auf diese Weise prismatische Kryställchen, die bei 132° C. (uncorr.) schmelzen.

Oxydation des Normalpropyl-p-Xylylketons durch Kaliumpermanganat.

In der schon bei der Oxydation des Aethyl-p-Xylylketon angegebenen Weise liess ich auf das

Keton Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und in der Kälte einwirken: 10 gr. Normalpropyl-p-Xylylketon wurden mit 4 Liter Wasser in einen Kolben gebracht und dazu portionsweise bei beständigem Schütteln der ganzen Masse 18 gr. Permanganat gefügt. Die angewandte Menge des Permanganats ist die berechnete Menge, welche nothwendig ist, um den Methylrest der Propylgruppe in die Carboxylgruppe, also $CH_2.CH_2.CH_3$ in $CH_2.CH_2.COOH$ überzuführen.

Nach mehrstündigem Schütteln war die über dem Braunstein stehende Flüssigkeit farblos geworden. Es wurde vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure sauer gemacht und das so ausgefällte Gemisch der entstandenen Säuren, denn als solches stellte es sich heraus, mittelst Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die Säuren durch Kochen mit Bariumcarbonat in die Bariumsalze übergeführt, und diese wurden durch fraktionirte Krystallisation getrennt.

Das schwerer lösliche Barytsalz krystallisirt bald in schönen plattenförmigen Krystallen aus und erwiess sich als das Barytsalz der β-Ketoncarbonsäure. Da der Bariumgehalt des γ-ketoncarbonsauren nur um ungefähr ein Procent geringer ist, als der des β-ketoncarbonsauren Baryts, so führte ich zunächst von diesem schwer löslichen Salz, nachdem ich das erhaltene Produkt mehrmals umkrystallisirt hatte, eine Reihe von Analysen aus.

Nach dem Trocknen der Substanz bei 120° C. gaben:

	gr.Subst.	gr.$BaSO_4$	gr. Ba	% Ba
I.	0,2185	0,0985	0,0579	26,50
II.	0,2680	0,1210	0,0712	26,57
III.	0,2420	0,1090	0,0648	26,70

Die Analysen zeigen also, dass das erhaltene Produkt β-ketoncarbonsaures Barium ist, denn es wurde stets annähernd der Bariumgehalt des Salzes der β-Ketoncarbonsäure von 26,40 % gefunden, während γ-ketoncarbonsaures Barium einen Bariumgehalt von 25,05 % haben müsste.

Die aus dem Salz dargestellte Säure hatte ebenso die Eigenschaften der β-Ketoncarbonsäure. — Die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,239 gr. Substanz gaben 0,601 gr. CO_2, entsprechend 0,1635 gr. C, entsprechend 68,40 % C; und 0,1445 gr. H_2O, entsprechend 0,01606 gr. H, oder 6,72 % H.

Berechnet für β-Ketonsäure:	Gefunden:
C 68,75 %	68,40 %
H 6,80 %	6,72 %.

Die Untersuchung des leichter löslichen Barytsalzes, das erst bei stärkerer Concentration auskrystallisirte, ergab, dass in ihm das Barytsalz der

Isoxylylsäure vorliegt. Die daraus gewonnene Säure schmilzt bei 130° C. (uncorr.) und hat vollständig die Eigenschaften der Isoxylylsäure.

Da die γ-Ketoncarbonsäure, wie von Murtfeldt[1] (derselbe erhielt sie aus dem Säurechlorid bei der Darstellung des Dipara-äthylendiketon) gefunden wurde, in Wasser, woraus sie in sehr schönen Nadeln krystallisirt, leicht löslich ist, so war die Möglichkeit vorhanden, dass dieselbe in der grossen durch Aether extrahirten Flüssigkeitsmenge gelöst war. Um dies zu constatiren, neutralisirte ich die Flüssigkeit mit Bariumcarbonat, filtrirte von dem überschüssigen kohlensauren und schwefelsauren Baryt ab, und dampfte die Lösung ein. Die Untersuchung des Rückstandes ergab, dass nur Spuren von organischer Substanz nachzuweisen waren, also auch keine γ-Ketoncarbonsäure entstanden war.

Die mehrfach mit dem Normalpropyl p-Xylylketon wiederholten Oxydationsversuche ergaben stets das nämliche Resultat. Es scheint deshalb, als ob es nicht möglich wäre, auf diese Weise die γ-Ketonsäure darzustellen, vorausgesetzt, dass das zu den Versuchen verwendete Keton wirklich normales Propyl-p-Xylylketon war. Es wäre nämlich möglich, dass das Keton bei seiner Darstellung mittels der Friedel-Craft'schen Aluminiumchloridreaktion im Propylrest eine Umlagerung erlitten hätte, so,

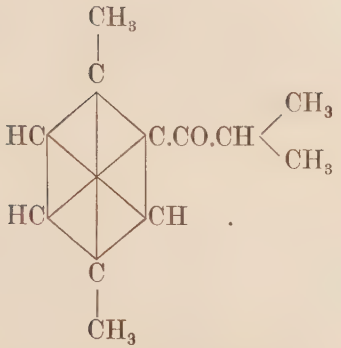
[1] Berl. Ber. XX. 1377.

dass nicht das Normalpropyl-, sondern das Isopropyl-p-Xylylketon, das bei der Oxydation neben Abspaltung von Wasser und Kohlensäure leicht die β-Ketoncarbonsäure liefern müsste, entstanden wäre. Um diese Frage zu entscheiden, schien es mir geboten, das Isopropyl-p-Xylylketon darzustellen.

Darstellung des Isopropyl-p-Xylylketon.

Mit Hilfe der Friedel-Craft'schen Aluminiumchloridreaktion unter Berücksichtigung der schon weiter oben angeführten Vorschriften und unter Einhaltung der den Molekulargewichten entsprechenden Mengenverhältnisse wurde das Isopropyl-p-Xylylketon aus Paraxylol und Isobutyrylchlorid dargestellt.

Durch mehrfache Destillation der zwischen 230—240° C. übergehenden Fraktion wurde das reine Keton als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 239 bis 240° C. (uncorr.) liegt, und die den charakteristischen Geruch nach frischen Zwiebeln hat. Es ist specifisch leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen ebenso, wie die anderen schon beschriebenen Ketone fast nicht flüchtig. Die Constitution des Ketons entspricht der folgenden Formel:



Da ich bei der Darstellung des so eben beschriebenen Ketons ein Produkt erhalten hatte, welches seinen Eigenschaften nach durchaus nicht identisch ist mit dem Keton, welches ich zur Oxydation verwandte, steht fest, dass bei Anwendung der Friedel-Craft'schen Synthese aus p-Xylol und Normalbutyrylchlorid nur das Normalpropyl-p-Xylylketon von der Constitution: $C_8H_9.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, und aus p-Xylol und Isobutyrylchlorid nur das Isopropyl-p-Xylylketon von der Struktur:

$$C_8H_9.CO.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

erhalten wird.

Es ist deshalb auch vollständig erwiesen, dass die Oxydation des Normalpropyl-p-Xylylketon mittels Kaliumpermanganat in der Kälte und in alkalischer Lösung stets zu weit geht, so dass, wenigstens unter den bei meinen Versuchen ein-

gehaltenen Bedingungen, wie die Versuche gezeigt haben, stets neben der dimethylirten Benzoësäure nur die β-Ketoncarbonsäure statt der γ-Ketoncarbonsäure gebildet wird.

Einwirkung von Ferricyankalium auf Aethyl-p-Xylylketon.

Die Mittheilungen von K. Buchka[1] über die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Acetophenon und insbesondere auf diejenigen alkylirten Acetophenone, bei denen der Alkylrest an den Benzolkern nicht die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt, bei denen also nach Claus[2] und seinen Schülern eine direkte Oxydation durch Kaliumpermanganat **nicht** möglich ist, veranlassten Herrn Prof. Claus, der Oxydationsreaktion von Ferricyankalium auf aromatisch gemischte Ketone besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Von besonderem Interesse musste es sein, zu constatiren, ob es möglich sei, ebenso wie mittels Kaliumpermanganat, dass Aethyl-p-Xylylketon durch Ferricyankalium zu der β-Ketoncarbonsäure zu oxydiren.

Zunächst ist jedoch hervorzuheben, dass, wie Buchka in seinen ersten Versuchen fand, Ferri-

[1] Berl. Ber. XX. 386.

[2] Berl. Ber. XIX. 234 und 3182.

cyankalium in alkalischer Lösung **nicht allein oxydirend** auf das Keton einwirkt, sondern dass ein Theil desselben durch Kaliumhydroxyd im Sinne folgender Gleichung **zerlegt** wird:

$$K_3Fe(CN)_6 + 3KOH = 6KCN + Fe(OH)_3,$$

und dass dieses so gebildete Cyankalium sich an das Keton oder eines seiner Umwandlungsprodukte anlagert. Buchka erhielt bei der Oxydation von Acetophenon als Hauptprodukt stets einen stickstoffhaltigen Körper von der Zusammensetzung: $C_{16}H_{15}NO$, den er sich aus dem Acetophenon und dem bei der Oxydation nachweislich erhaltenen Benzaldehyd durch intermediäre Bildung eines methylirten Benzoïns:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_3 \\ C_6H_5.COH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C(CH_3)(OH) \\ C_6H_5.C=O \end{matrix}$$

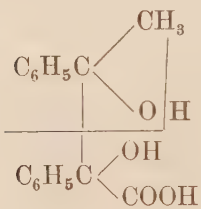
und aus diesem durch Anlagerung von Cyankalium an diesen Körper entstanden denkt.

Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien wird dieser Körper unter Ammoniakabspaltung verseift und nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(CH_3)(OH) \\ C_6H_5.C(OH)(CN) \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C(CH_3)(OH) \\ C_6H_5.C(OH)(COOH) \end{matrix} + NH_3$$

in eine neue Säure übergeführt, als deren Nitril die stickstoffhaltige Verbindung aufzufassen ist.

Aus dieser Säure, deren Zusammensetzung durch die Analyse des Baryumsalzes Bestätigung fand, erhielt Buchka die Phenylglyoxylsäure, die er sich durch Bildung von Aetophenon und Mandelsäure und Oxydation der letzteren entstanden denkt:



$$= C_6H_5.COCH_3$$

$$+ C_6H_5.CH.OH.COOH.$$

Bei den nachstehenden Versuchen richtete ich jedoch zunächst mein Hauptaugenmerk auf die durch die **oxydirende** Wirkung des Ferricyankaliums entstandenen Körper, um so mehr, da die Oxydation der homologen Ketone mittels Ferricyankalium insofern anders verläuft, als die Bildung der stickstoffhaltigen Condensationsprodukte nur in ganz geringer Menge eintritt.

Die mit dem Aethyl-p-Xylylketon unternommenen Versuchen wurden genau nach der von Buchka gegebenen Vorschrift ausgeführt.

50 gr. Ferricyankalium und 5 gr. Aetzkali wurden zusammen in einem halben Liter Wasser gelöst und mit 3 gr. Aethyl-p-Xylylketon versetzt. Nach etwa 6 Stunden, während welcher Zeit öfteres Schütteln nothwendig ist, wurde die alkalische Lösung zur Wiedergewinnung des noch unveränderten Ketons und zur Entfernung der entstandenen neutralen Condensationsprodukte mit Aether ausgeschüttelt, sodann die alkalische Lösung angesäuert und die freigemachten Säuren gleichfalls durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Das nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Säuregemisch trennte ich durch die Barytsalze in der schon weiter oben beschriebenen Weise. Die Trennung des Säuregemisches durch Wasserdampf, welche Buchka empfiehlt, scheint mir hier nicht geeignet, da wie ein Versuch bestätigte, immer ein Theil der Ketonsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Nach ungefähr 24 Stunden war bei mässiger Concentration das schwer lösliche Salz in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Nachdem dasselbe gut abgepresst worden war, krystallisirte ich es nochmals aus Alkohol um und unterwarf es in dieser Form einer Analyse. Diese ergab:

0,2435 gr. Substanz verloren bei 120° C. getrocknet 0,0160 gr. oder 6,57 % Wasser;

und 0,2275 gr. getrocknetes Salz lieferten 0,108 gr. $BaSO_4$, oder 27,91 % Ba.

Der gefundene Wassergehalt und Bariumgehalt entspricht aber vollkommen den theoretisch berechneten Procentgehalten der von Wollner dargestellten α-Ketoncarbonsäure. Da jedoch Wollner nur den Wassergehalt für das aus Wasser krystallisirte Salz angibt, krystallisirte ich das von diesem Chemiker dargestellte Präparat, welches Herr Prof. Claus mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, aus Alkohol um. Die Krystallwasserbestimmung dieses Produktes führte zu folgendem Resultat:

0,110 gr. Substanz verloren durch Trocknen bei 120° C. 0,0070 gr. oder 6,36 % Wasser.

Die gefundenen Werthe bestätigen aber, dass das von mir erhaltene Baryumsalz vollkommen mit dem der α-Ketoncarbonsäure übereinstimmt.

Was die Prüfung des leicht löslichen Barytsalzes, welches erst aus der stark concentrirten Lösung als ein aus Nadeln bestehenden Kuchen auskrystallisirt, anbelangt, so ergab diese, dass in ihm wieder das Baryumsalz der **dimethylirten Benzoësäure** vorlag, denn die aus dem Salz dargestellte Säure hatte alle Eigenschaften sowie den Schmelzpunkt dieser Säure.

Um ferner einen Vergleich ziehen zu können mit dem Baryumsalz der β-Ketonsäure, krystallisirte ich auch dieses Salz aus Alkohol um und fand aus der Analyse, dass es aus diesem Lösungsmittel mit $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

0,327 gr. Substanz verloren durch Trocknen bei 120° C. 0,025 gr. oder 7,65 % Wasser.

Eine Zusammenstellung der Resultate ergiebt folgendes:

	Krystallwasser:	Baryumgehalt:
Berechnet für: $(C_8H_9.CO.COO)_2Ba + 2aq$	6,83 %	27,90 %
Berechnet für: $(C_8H_9.CO.CH_2COO)_2Ba + 2\frac{1}{2}aq$	7,98 %	26,40 %
Gefunden bei dem Wollner'schen Salz	6,36 %	—
Gefunden bei dem durch Oxydation erhaltene Salz	6,57 %	27,91 %
Gefunden bei dem durch Umkrystallisation erhaltene Baryumsalz der β-Ketonsäure	7,65 %	—

Hieraus lässt sich folgern, dass **bei der Oxydation des Aethyl-p-Xylylketons durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung die β-Ketoncarbonsäure nicht erhalten werden kann.**

Es entsteht vielmehr, abgesehen von dem stickstoffhaltigen Körper, vorwiegend die **Dimethylbenzoësäure** und nebenbei in kleinerer Menge die **p-Xylylglyoxylsäure.**

Jedoch möchte ich diese Säure mit voller Sicherheit nicht eher als nachgewiesen hinstellen, bevor nicht die Untersuchungen, die in diesem Sinne im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden, über diese Oxydationsvorgänge weitere Aufklärung geschaffen haben.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

EMIL FICKERT.